



Impedanzspektroskopie an porösen Silbergasdiffusionselektroden für die Sauerstoffreduktion in alkalischer Lösung

Institut für
Technische Thermodynamik

Wagner N., Friedrich K. A.
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Institut für Technische
Thermodynamik, Pfaffenwaldring 38 – 40, 70569 Stuttgart, Germany

Einleitung

Die Sauerstoffreduktion ist eine Teilreaktion an den porösen Kathoden von Brennstoffzellen, Elektrolyseuren zur Wasserspaltung oder Chlorerzeugung durch die NaCl-Elektrolyse und Metall-Luft (Lithium-Luft) Batterien. Bei der alkalischen Brennstoffzelle (AFC) wird der Nachteil der niedrigen Leistungsdichten kompensiert durch die niedrigen Materialkosten der eingesetzten Katalysatoren (Nickel bzw. Silber) und Elektrolyt und durch eine bessere Kinetik. Zur elektrochemischen Charakterisierung von Brennstoffzellen werden z.B. Strom-Spannungskennlinien (U-i Kennlinien) aufgenommen, die durch elektrochemische, elektrische und Stofftransportanteile bestimmt werden. Eine Auftrennung dieser Anteile ist nicht nur von grundsätzlichem Interesse, sondern auch von wirtschaftlicher Bedeutung. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist dafür besonders gut geeignet, da nach Auswertung der über einen weiten Frequenzbereich gemessenen Elektrodenimpedanz bzw. Zellimpedanz mit einem Elektrodenmodell (Ersatzschaltbild) diese Größen simultan bestimmt werden können.

Herstellung von Gasdiffusionselektroden

Beim DLR wurde ein Walzverfahren weiterentwickelt, bei dem in einem ersten Schritt Katalysatoren (Silber, Silberoxid, etc.) mit Additiven (z.B. Porenbildner) und polymeren Bindern (z.B. PTFE) in Messermühlen verarbeitet werden und danach in einem Kalandrier auf ein Metallnetz als Stromsammelträger der GDE, wie schematisch in Abb.1 dargestellt, aufgewalzt werden. Durch Variation der Zusammensetzung und der Walzparameter können GDE mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Außerdem können in einem weiteren Sprühverfahren noch zusätzliche Schichten aufgebracht werden, wie in der REM-Aufnahme in Abb.2 zu erkennen ist.

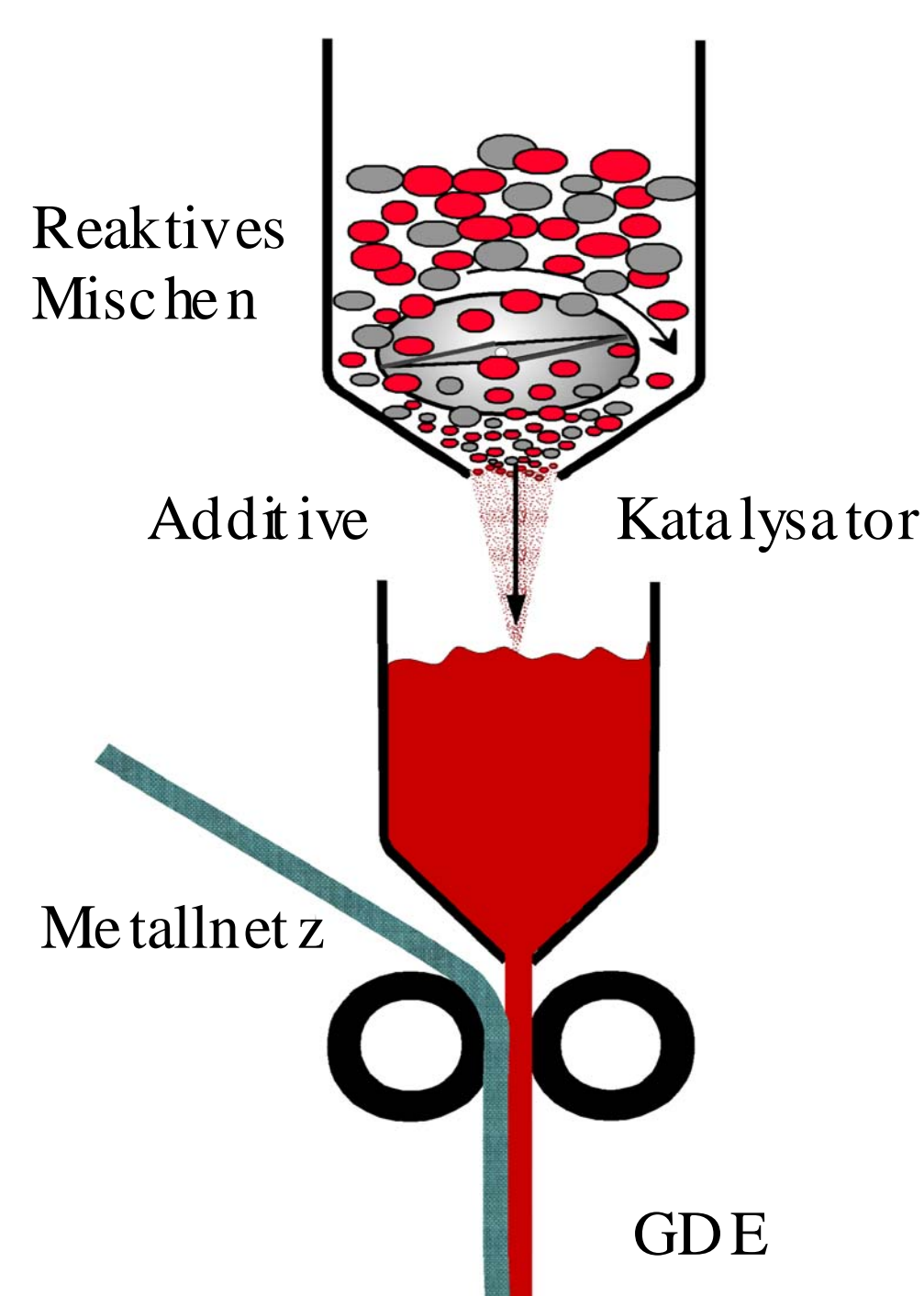


Abb.1: Walzverfahren zur Herstellung von GDE

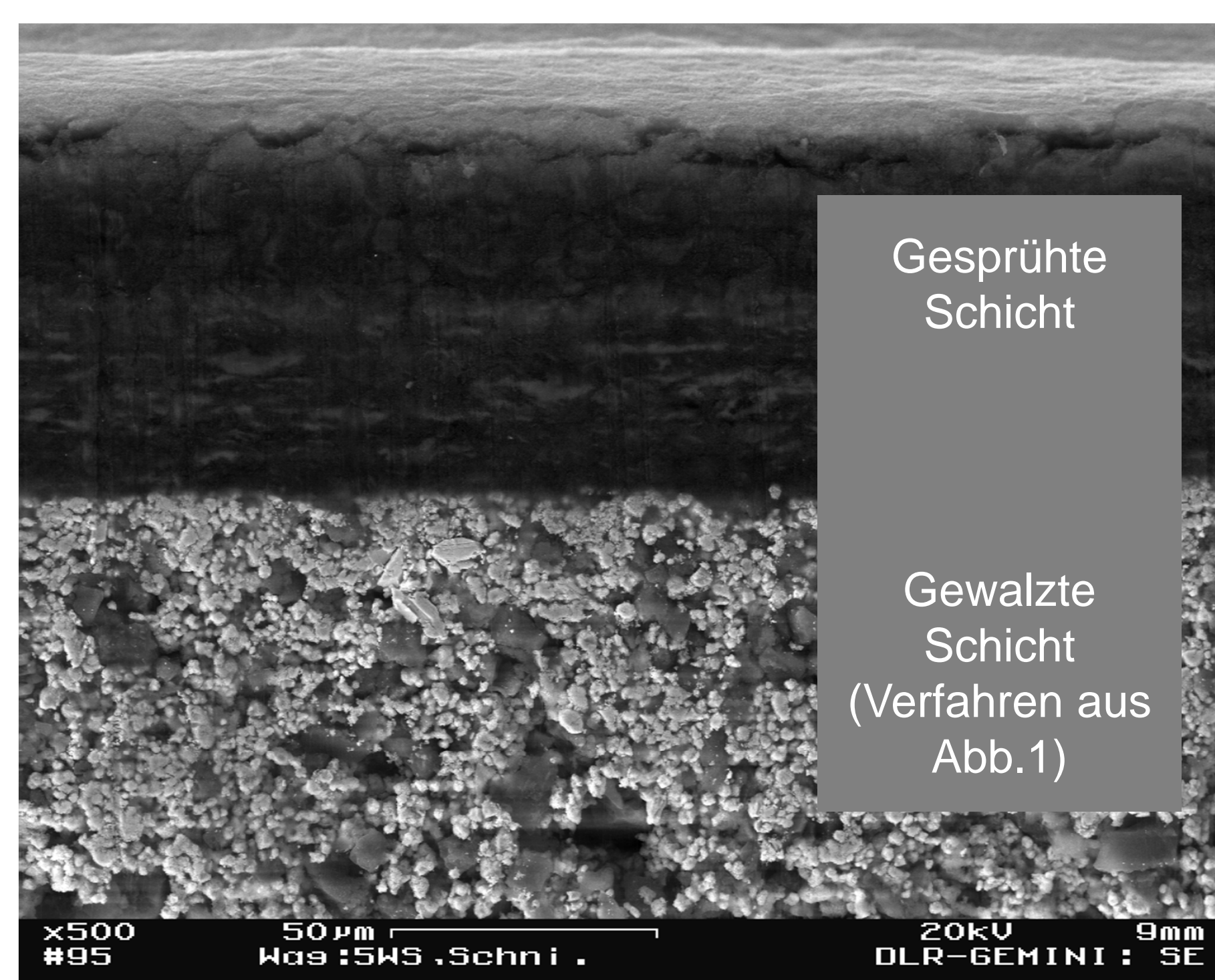


Abb.2: REM-Aufnahme einer mehrschichtigen GDE

Elektrochemische Impedanzmessungen (EIS) bei verschiedenen Stromdichten

Die in Abb.3 dargestellten EIS wurden an einer PTFE-gebundenen Silber-Gasdiffusionselektrode in einer Halbzelle bei 80°C, 10 N NaOH während der Sauerstoffreduktion bei verschiedenen Stromdichten aufgenommen. Die „Faraday-Impedanz“ kann im einfachsten Fall durch einen Widerstand beschrieben werden. Dieser Widerstand ist der sogenannte Durchtrittswiderstand (R_{ct}) und beschreibt die Kinetik des Ladungsdurchtrittes durch die elektrochemische Doppelschicht (C_{dl}). Ist der Durchtrittsreaktion noch eine Adsorption vor- bzw. nachgelagert oder findet noch ein Stofftransport der Edukte oder Produkte statt, so müssen diese Reaktionsschritte im Ersatzschaltbild mit berücksichtigt werden.

In Abb.3 stellen Symbole die Messpunkte dar und die durchgezogenen Linien sind simulierte Spektren (Fit), nach Auswertung der gemessenen Spektren mit dem in Abb.4 dargestellten Ersatzschaltbild, bestehend aus Durchtrittswiderstand (Element 1), Nernst-Impedanz (2) und elektrochemischer Doppelschichtkapazität (3). Diese Elemente bilden die Querimpedanz (Z_q) aus Abb.5.

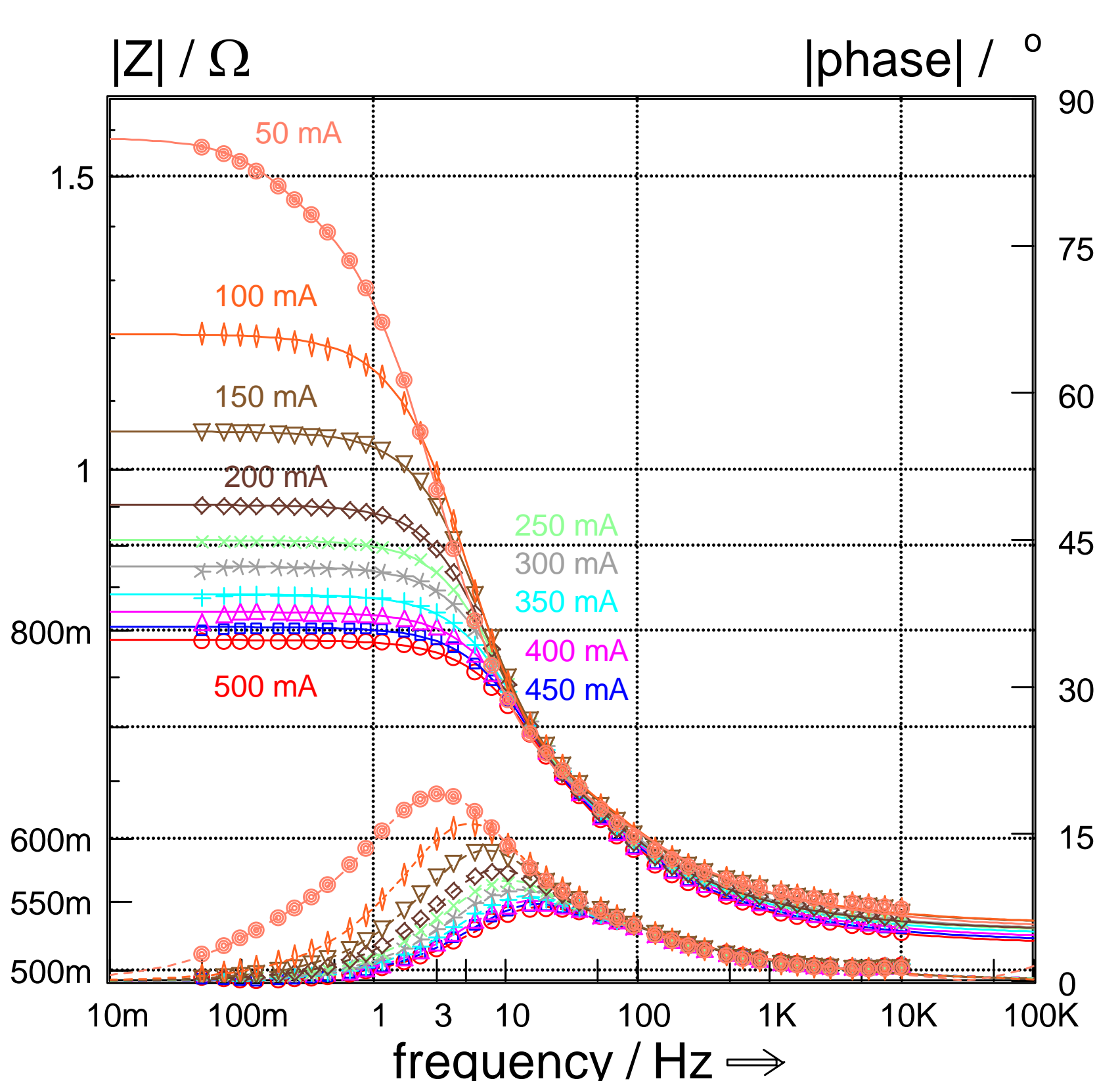


Abb.3: Bode Darstellung der EIS, gemessen während der Sauerstoffreduktion an einer Silbergasdiffusionselektrode bei 80°C in 10 N NaOH bei verschiedenen Stromdichten

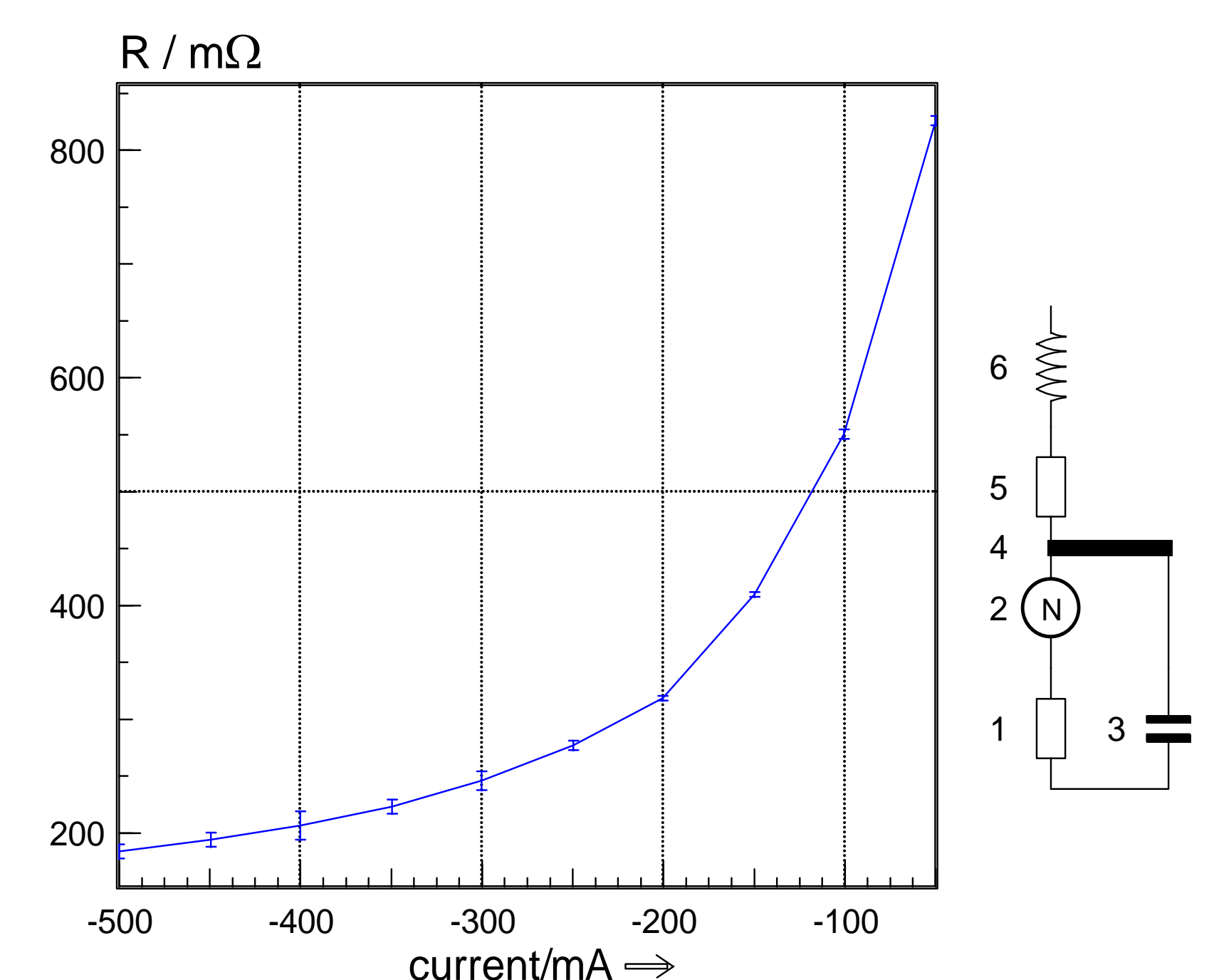


Abb.4: Stromdichteabhängigkeit des Durchtrittswiderstandes (Element 1) in dem Ersatzschaltbild (rechts)

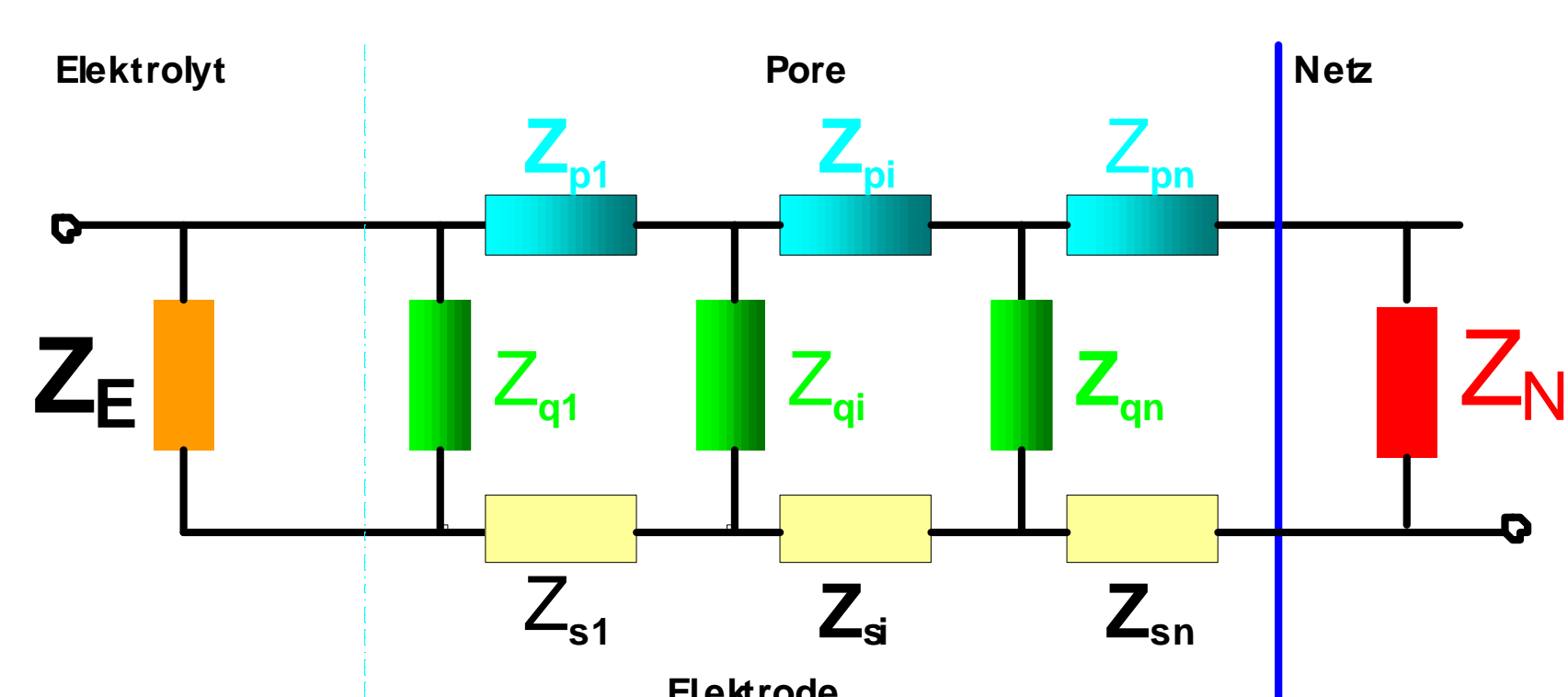


Abb.5: Modell einer porösen Elektrode (nach H. Göhr)



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
German Aerospace Center